

10/519937  
Rec'd PCT/PTO 29 DEC 2004

PCT/JP03/09406

REC'D 15 JUN 2003  
24.07.03  
WIPO

日本国特許

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月29日

出願番号

Application Number:

特願2002-220493

[ST.10/C]:

[JP2002-220493]

出願人

Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所

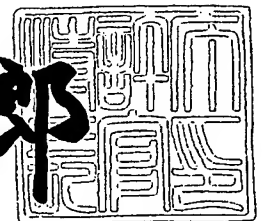
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3044438

【書類名】 特許願

【整理番号】 337Q02018

【提出日】 平成14年 7月29日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造殿

【国際特許分類】 C09K 11/00

【発明者】

    【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人  
産業技術総合研究所九州センター内

    【氏名】 秋山 守人

【発明者】

    【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人  
産業技術総合研究所九州センター内

    【氏名】 徐 超男

【発明者】

    【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人  
産業技術総合研究所九州センター内

    【氏名】 野中 一洋

【特許出願人】

    【識別番号】 301021533

    【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

    【代表者】 吉川 弘之

【代理人】

    【識別番号】 100071825

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 阿形 明

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

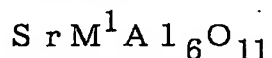
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メカノルミネッセンス材料及びその製造方法

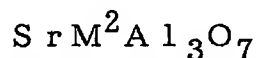
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式



(式中の $\text{M}^1$ はアルカリ土類金属である)

又は



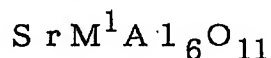
(式中の $\text{M}^2$ は希土類金属である)

で表わされるストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物を母体材料とし、機械的なエネルギーによって励起されたキャリアが、基底状態に戻る場合に発光する希土類金属又は遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属を発光中心として含むことを特徴とするメカノルミネッセンス材料。

【請求項2】 ストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物が $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrCaAl}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrBaAl}_6\text{O}_{11}$ 又は $\text{SrMgAl}_6\text{O}_{11}$ である請求項1記載のメカノルミネッセンス材料。

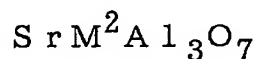
【請求項3】 ストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物が $\text{SrLaAl}_3\text{O}_7$ 又は $\text{SrYAl}_3\text{O}_7$ である請求項1記載のメカノルミネッセンス材料。

【請求項4】 一般式



(式中の $\text{M}^1$ はアルカリ土類金属である)

又は



(式中の $\text{M}^2$ は希土類金属である)

で表わされるストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物に相当する割合の各成分金属の塩又は酸化物の粉末に、フラックスとともに機械的なエネルギーによって励起されたキャリアが基底状態に戻る場合に発光する希土類金属又は遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属の塩又は酸化物を、金属原子換

算で0.0001～20モル%になる割合で添加し、混合したのち、還元雰囲気中、400～1800℃において焼成し、発光中心をドーピングすることを特徴とするメカノルミネセンス材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、機械的な外力を加えることによって発光する新規なメカノルミネセンス材料及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、物質が外部からの刺激を与えられることによって、室温などの低温度で可視光や可視域付近の光を発光する現象は、いわゆる蛍光現象としてよく知られている。このような蛍光現象を生じる物質、すなわち蛍光体は蛍光ランプなどの照明灯やCRT (Cathode Ray Tube) いわゆるブラウン管などのディスプレイとして使用されている。

この蛍光現象を生じさせる外部からの刺激は、通常、紫外線、電子線、X線、放射線、電界、化学反応などによって与えられているが、これまで、機械的な外力などの刺激によって発光する材料については、あまり研究されていなかった。

【0003】

本発明者らは、先に非化学量論的量組成を有するアルミン酸塩の少なくとも1種からなり、かつ機械的エネルギーによって励起されたキャリアーが基底状態に戻る際に発光する格子欠陥をもつ物質、又はこの母体物質中に希土類金属イオン及び遷移金属イオンの中から選ばれた少なくとも1種の金属イオンを発光中心の中心イオンとして含む物質からなる高輝度応力発光材料（特開2001-49251号公報）及び $Y_2SiO_5$ 、 $Ba_3MgSi_2O_8$ 、 $BaSi_2O_5$ を母体材料とした発光材料（特開2000-313878号公報）を提案したが、これらの発光材料は、実用に供するには、まだその発光強度が十分ではない上に、使用できる母体材料の範囲が限定されているため、利用分野が制限されるのを免れなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、これまでのメカノルミネッセンス材料とは異なる母体材料を用いることにより、発光強度を高め、さらに利用分野の拡大をはかることを目的としてなされたものである。

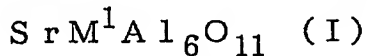
【0005】

【課題を解決するための手段】

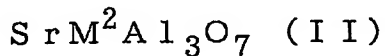
本発明者らは、従来のメカノルミネッセンス材料とは異なる母体材料を用いた新規なメカノルミネッセンス材料を開発するために鋭意研究を重ねた結果、ある種のストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物を母体材料として用い、それに所定の金属を発光中心としてドーピングさせると、新規なメカノルミネッセンス材料が得られ、しかもこの中には、非常に高い発光強度を示すものがあることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、一般式

(式中の $\text{M}^1$ はアルカリ土類金属である)

又は

(式中の $\text{M}^2$ は希土類金属である)

で表わされるストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物を母体材料とし、機械的なエネルギーによって励起されたキャリアが、基底状態に戻る場合に発光する希土類金属又は遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属を発光中心として含むことを特徴とするメカノルミネッセンス材料、及び前記一般式(I)又は(II)で表わされるストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物に相当する割合の各成分金属の塩又は酸化物の粉末に、フラックスとともに機械的なエネルギーによって励起されたキャリアが基底状態に戻る場合に発光する希土類金属又は遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属の塩又は酸化物を、金属原子換算で0.0001～20モル%になる割合で添加し、混合した

のち、還元雰囲気中、400～1800℃において焼成し、発光中心をドーピングすることを特徴とするメカノルミネッセンス材料の製造方法を提供するものである。

# 【0007】

## 【発明の実施の形態】

本発明のメカノルミネッセンス材料において、母体材料を構成するストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物は、前記一般式（I）又は（II）で表わされる組成を有するが、一般式（I）中の $M^1$ のアルカリ土類金属としては、Ba、Ca、Sr又はMgが好ましい。

# 【0008】

また、一般式（II）中の $M^2$ の希土類金属の例としては、La、Y、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどを挙げることができるが、特にLa及びYが好ましい。これら一般式（I）及び（II）における $M^1$ 及び $M^2$ は単独の金属でもよいし、2種以上の金属の組合せでもよい。

# 【0009】

一般式（I）で表わされる複合金属酸化物の中では、 $Sr_2Al_6O_{11}$ 、 $SrMgAl_6O_{11}$ 、 $SrCaAl_6O_{11}$ 及び $SrBaAl_6O_{11}$ が、また一般式（II）で表わされる複合金属酸化物の中では、 $SrLaAl_3O_7$ 、 $SrCeAl_3O_7$ 、 $SrPrAl_3O_7$ 、 $SrNdAl_3O_7$ 、 $SrSmAl_3O_7$ 、 $SrGdAl_3O_7$ 及び $SrYAl_3O_7$ が、効率よく高い発光強度を得ることができるので好ましい。

# 【0010】

次に、これらの母体材料に発光中心としてドーピングさせる希土類金属又は遷移金属としては、機械的エネルギーによって励起されたキャリアが基底状態に戻る際に発光するものであればよく、特に制限はない。

このような希土類金属としては、例えば、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどを、遷移金属としては、例えばTi、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、

Cu、Zn、Nb、Mo、Ta、Wなどをそれぞれ挙げる事ができる。

これらの金属は、単独で発光中心とすることもできるし、また2種以上組み合わせで発光中心とすることもできる。

#### 【0011】

そして、母体材料の結晶構造によって最適な発光中心金属は異なる。例えば母体材料が $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrMgAl}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrLaAl}_3\text{O}_7$ 及び $\text{SrYAl}_3\text{O}_7$ の場合にはEuが、 $\text{SrCaAl}_6\text{O}_{11}$ の場合にはCeが最も好ましい。

#### 【0012】

この発光中心となる希土類金属又は遷移金属は、母体材料中に金属原子換算で0.0001～20モル%になる割合で含有させることが必要である。この量が0.0001モル%未満では、発光強度の向上が不十分であるし、また20モル%よりも多くなると母体材料の結晶構造が維持できなくなり、発光効率が低下する。好ましい含有割合は0.1～5.0モル%の範囲である。

#### 【0013】

本発明のメカノルミネセンス材料は、例えば前記一般式(I)又は(II)で表わされる複合金属酸化物を形成しうる各成分金属の塩又は酸化物の粉末をそれぞれの一般式の組成に対応する割合で混合し、ホウ酸のようなフラックス5～20質量%とともに、希土類金属又は遷移金属の塩又は酸化物を金属換算0.0001～20モル%、好ましくは0.1～5.0モル%の割合で加え、混合したのち、還元雰囲気中、400～1800℃、好ましくは800～1500℃の温度で焼成し、発光中心をドーピングすることによって製造することができる。この際の還元雰囲気としては、水素ガス又は水素ガスと不活性ガス、例えば窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオンとの混合ガス雰囲気が用いられる。また、焼成時間は通常1～10時間の範囲である。

#### 【0014】

この際用いる複合金属酸化物を形成しうる各成分金属の塩又は酸化物としては、例えばSr、Ca、Ba、Mg、La、Yなどの炭酸塩、硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩などや、これらの金属又はAlの酸化物を挙げる事ができる。また、発光中心となる希土類金属や遷移金属の塩としては、例えば硝酸塩や塩酸塩を挙げる

ことができる。

【0015】

このようにして得られた本発明のメカノルミネッセンス材料の発光強度は、励起源となる機械的な作用力の性質に依存するが、一般的には加えた機械的な作用力が大きいほど高くなる傾向がある。したがって、発光強度を測定することによって、発光材料に加えられている機械的な作用力を求めることができ、これによって、材料に負荷された応力を無接触で検知できる。

【0016】

本発明のメカノルミネッセンス材料は、その塗膜を基材の表面に設けることにより、積層材料とすることができる。

この基材については特に限定されないが、その材質として、例えば石英、シリコン、グラファイト、プラスチック、金属、セメントなどが挙げられる。

【0017】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0018】

実施例 1

$\text{SrCO}_3$ と $\text{MgCO}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ とをそれぞれ平均粒径約 $10\mu\text{m}$ の粉末状で母体材料の $\text{SrMgAl}_6\text{O}_{11}$ に相当する割合で混合し、さらにフラックスとしてのホウ酸粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）20モル%と発光中心となる $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）0.5モル%（金属換算）を加えてよく混合し、水素5体積%を含有アルゴン雰囲気中、 $1300^\circ\text{C}$ において4時間焼成することによりメカノルミネッセンス材料を製造した。

次に、このメカノルミネッセンス材料をエポキシ樹脂をバインダーとしてペレット化し、試料を調製した。

この試料について、万力を用いて $150\text{N}$ の機械的作用を印加し、その際の発光強度の経時的变化をグラフとして図1に示す。このものは、肉眼でも明確に確認できるほどの強い緑色光を発した。この時の最大発色光度（cps）を表1に

示す。

次に、この試料について印加する荷重を変えて発光状態を観察し、その応力依存性を調べた。この結果をグラフとして図 2 に示す。

この図から分るように、発光強度は応力に依存し、荷重の増加とともに増大した。このことから、発光強度を測定することにより、印加された応力の大きさを評価しうることが分る。

#### 【 0 0 1 9 】

##### 比較例

実施例 1 において E u 粉末を加えずに、他は全く同じ条件でメカノルミネッセンス材料を製造し、実施例 1 と同様にして最大発色強度を測定した。その結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 2 0 】

##### 実施例 2 ～ 4

実施例 1 と同様にして、表 1 に示す母体材料を用い、E u を中心としてメカノルミネッセンス材料を製造した。その最大発光強度を測定し、その結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 2 1 】

##### 【表 1】

| 例   |   | 母体材料                                  | 発光中心 | 発光強度(cps) |
|-----|---|---------------------------------------|------|-----------|
| 実施例 | 1 | $\text{SrMgAl}_6\text{O}_{11}$        | Eu   | 24990     |
|     | 2 | $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ | Eu   | 9787      |
|     | 3 | $\text{SrLaAl}_3\text{O}_7$           | Eu   | 28694     |
|     | 4 | $\text{SrYAl}_3\text{O}_7$            | Eu   | 4611      |
| 比較例 |   | $\text{SrMgAl}_6\text{O}_{11}$        | なし   | 91        |

#### 【 0 0 2 2 】

この表から分るように、発光中心金属をドーピングすることにより発光強度は著しく増大する。

#### 【 0 0 2 3 】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力などの機械的な外力によっ

て効果的に発光する新規なメカノルミネッセンス材料を得ることができる。また、上記機械的な外力をそれが作用する材料自体の発光により、直接光に変換することができるため、全く新しい発光素子としての利用の可能性など、広い応用が期待できる。

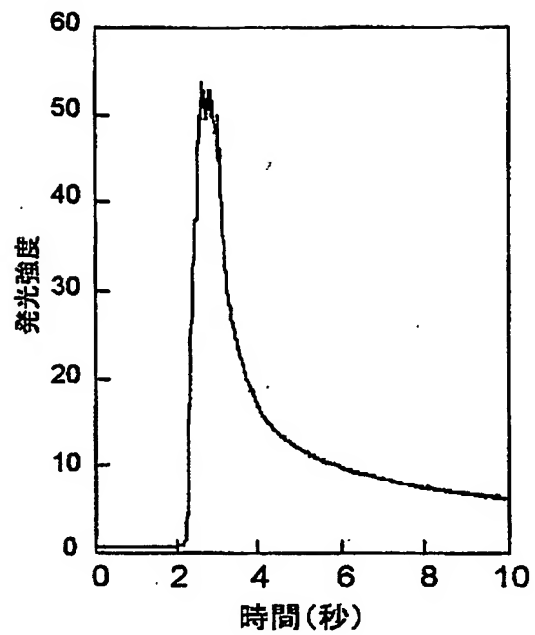
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のメカノルミネッセンス材料の 1 例について機械的作用力を印加した際の発光強度の経時変化を示すグラフ。

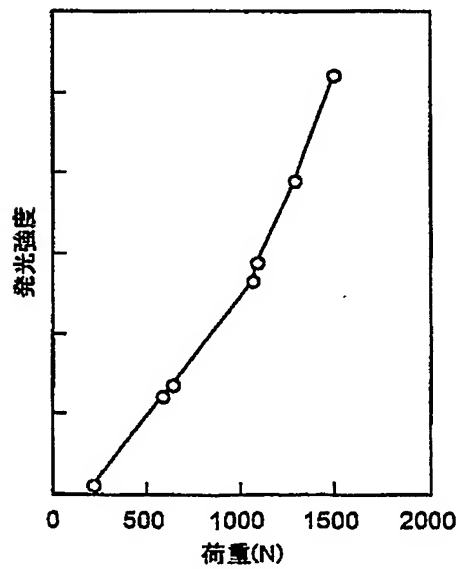
【図 2】 本発明のメカノルミネッセンス材料の 1 例についての、印加した荷重と発光強度との関係を示すグラフ。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

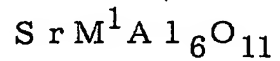


【書類名】 要約書

【要約】

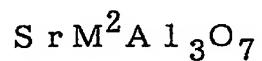
【課題】 これまでのメカノルミネッセンス材料とは異なる母体材料を用いることにより、発光強度を高め、さらに利用分野の拡大をはかることを目的とする。

【解決手段】 一般式



( $\text{M}^1$ はアルカリ土類金属)

又は



( $\text{M}^2$ は希土類金属)

で表わされるストロンチウム及びアルミニウム含有複合金属酸化物を母体材料とし、機械的なエネルギーによって励起されたキャリアが、基底状態に戻る場合に発光する希土類金属又は遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属を発光中心として含むメカノルミネッセンス材料とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [301021533]

|          |                 |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 2001年 4月 2日     |
| [変更理由]   | 新規登録            |
| 住 所      | 東京都千代田区霞が関1-3-1 |
| 氏 名      | 独立行政法人産業技術総合研究所 |